

Paris 1970

Sujet de la thèse

Résonance magnétique nucléaire de molécules adsorbées.
Contribution à l'étude des interactions de surface et
de la texture de certains solides microporeux.

Article Principal

Etude de la surface de solides par résonance magnétique
nucléaire haute résolution de liquides adsorbés :
Molécules à protons mobiles recouvrant en partie la thèse
de Doctorat ès Sciences Physiques enregistrée au C.N.R.S.
sous le n° A.O.3770.

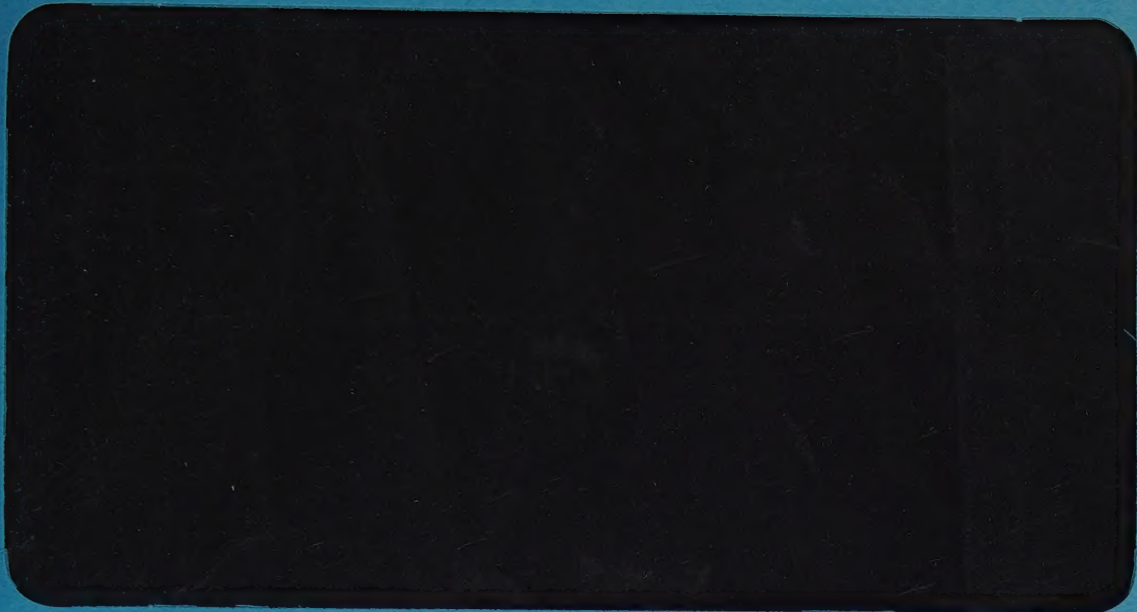
GRADSZTAJN née ARNOLD Sonia

Soutenue le 13 février 1970 à la Faculté des Sciences d'Orsay
devant la commission d'examen

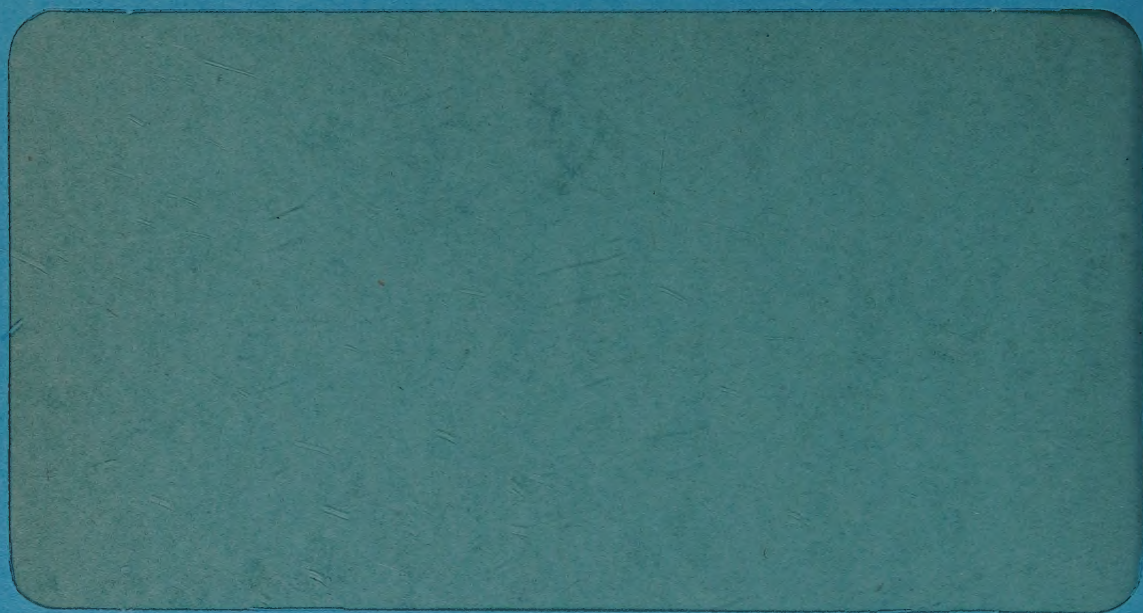
MM. P. GRIVET	Président
A. PACAULT	
J. UEBERSFELD	Examineurs
H. BENOIT	



Reprinted from



PERGAMON PRESS
OXFORD NEW YORK LONDON PARIS



ETUDE DE LA SURFACE DE SOLIDES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE HAUTE RESOLUTION DE LIQUIDES ADSORBES—II. MOLECULES A PROTONS MOBILES*

SONIA GRADSZTAJN

Institut d'Electronique Fondamentale, Laboratoire associé au CNRS, Faculté des Sciences, 91-Orsay et Faculté des Sciences de Paris, France

D. VIVIEN[†]

ENSCP, 11, rue Pierre et Marie Curie, Paris Vème et Laboratoire de physicochimie minérale, Faculté des Sciences, 91-Orsay, France

et.

J. CONARD

Institut d'Electronique Fondamentale, Laboratoire associé au CNRS, Faculté des Sciences, 91-Orsay, France

(Received 5 November 1969; in revised form 18 March 1970)

Résumé—Nous avons étudié l'adsorption de l'acide formique et du méthanol sur le noir de carbone Carbolac et l'oxyde de zirconium tétragonal par RMN haute résolution. Le taux de monomère dans ces liquides augmente par adsorption sur ZrO_2 , mais n'est pas modifié par adsorption sur le Carbolac. Pour les deux solides, l'échange chimique entre polymères et monomères reste rapide en phase adsorbée comme dans le liquide libre entre -70° et $35^\circ C$. La largeur de raie du groupe OH est toujours supérieure à celle de l'autre groupe de la même molécule; Ceci peut s'interpréter en admettant que les molécules polaires sont adsorbées sur le solide par leur groupement oxhydrile qui est alors moins mobile que l'autre groupe de la molécule. L'élargissement des raies du groupe OH peut être dû à l'interaction dipolaire entre groupes OH des molécules adsorbées et groupes oxhydriles chimisorbés à la surface des adsorbants d'autre part.

Les considérations précédentes sont en bon accord avec les propriétés catalytiques de l'oxyde de zirconium pour la décomposition de l'acide formique.

La résonance magnétique nucléaire, qui permet d'observer le catalyseur en action, peut donner des renseignements sur le processus de catalyse.

Abstract—Adsorption of formic acid and methyl alcohol on the carbon black 'Carbolac' and on tetragonal zirconia has been studied by high resolution N.M.R.

Adsorption on ZrO_2 increases the rate of monomer in these liquids while adsorption on Carbolac has no effect. In both cases, the chemical exchange in the adsorbed phase between monomer and polymer remains fast.

The proton line width is always larger for the OH group than for the other group of the same molecule. This could be understood if the polar molecules were bound to the solid by their OH groups. These would then be less free.

Dipolar interaction between OH groups of adsorbed molecules and chemisorbed OH groups seems to be the predominant cause of the observed increase of the OH line width.

These results agree quite well with catalytic properties of zirconia.

By following the catalytic process with NMR techniques one may obtain informations on catalysis.

*Cet article recouvre en partie le travail de la thèse de doctorat de Mme S. Gradsztajn passée le 13 février 1970 à la Faculté des Sciences d'Orsay (n° d'enregistrement au CNRS: AO 3770). The CNRS, 15 quai A France Paris VII will send a copy of this thesis, which is not printed.

1. INTRODUCTION

DANS le cas des alcools et des acides en phase liquide, la raie de résonance du proton du groupe OH se déplace, par rapport aux autres raies du spectre de la molécule, lorsque la température ou la concentration varie.

Ce phénomène bien connu[1-2] est attribué à la perturbation de la liaison hydrogène (association, dissociation des molécules). La position de la raie du proton de OH caractérise un équilibre chimique entre les états monomères et polymères des molécules d'alcool ou d'acide[3-4] et éventuellement un équilibre plus compliqué où intervient la complexation avec le solvant.

Dans l'état adsorbé de liquides tels que l'acide formique ou l'alcool méthylique nous observons aussi un déplacement de la raie correspondant au groupe OH, variable avec la température et le recouvrement de la surface. Cette raie se distingue en plus par sa largeur beaucoup plus grande que celle des autres raies[5-7].

L'étude préalable des propriétés des raies correspondant aux groupes d'atomes non concernés par la liaison hydrogène (raie du groupe CH de HCOOH) ou raie du groupe CH_3 de CH_3OH) ainsi que l'étude des liquides adsorbés non polaires[8] nous permet de mettre clairement en évidence le comportement particulier des raies correspondant aux groupes OH.

2. ECHANTILLONS

(a) Adsorbants

En plus du noir de carbone 'Carbolac' déjà utilisé pour l'adsorption des liquides non polaires et dont les propriétés sont décrites dans un article précédent[8], nous avons utilisé également l'oxyde de zirconium tétragonal Zr O_2 . Cet adsorbant a été choisi en raison de ses propriétés catalytiques pour la deshydratation de l'acide formique[9].

L'oxyde de zirconium tétragonal est préparé à partir de l'oxyde amorphe par chauffage à 550°C à l'air[10]. Son spectre de rayons

X montre qu'il a la structure tétragonale métastable, avec moins de 10 pour cent de la forme monoclinique. Nous avons préparé deux lots d'oxyde de zirconium dont les surfaces spécifiques (BET/Azote) sont de 20 m²/g pour le lot I et 35 m²/g pour le lot II. Ceci résulte du temps de recuit différent des deux lots. Des clichés de microscopie et de diffraction électronique montrent que la zircone utilisée est constituée de grains polycristallins dont les dimensions sont de l'ordre de 0,1 μ . La densité apparente varie de 1,35 à 1,55 suivant le tassement. La densité théorique de l'oxyde de zirconium est 5,6[11] ce qui donne un coefficient de remplissage de 0,25 bien inférieur à celui d'un empilement compact (0,75) ou même d'un empilement cubique simple (0,52) de grains sphériques.

Ces deux solides (Carbolac et ZrO_2) présentent l'avantage de ne pas trop élargir les raies de liquides adsorbés, ce qui permet de séparer les deux composantes chimiques.

(b) Adsorbats

Les liquides utilisés: acide formique HCOOH et alcool méthylique CH_3OH ont été choisis pour leur spectre RMN simple (deux raies bien séparées). Ils ont déjà été étudiés partiellement en RMN à l'état pur ou en solution (CCl_4 ou H_2O) et en fonction de la température[12-13]. Nous avons aussi utilisé leurs homologues deutérés: CH_3OD , CD_3OH et HCOOD

(c) Préparation des échantillons

Les échantillons ont généralement été préparés comme pour les études antérieures [8]: avant adsorption du liquide, les solides ont subi un dégazage — à 400°C sous 10^{-4} Torr pendant 48 hr pour le Carbolac; — à 450°C sous 10^{-4} Torr pendant 3 hr pour Zr O_2 .

Les solides ainsi dégazés ont été examinés par RPE à 10 GHz et par R.M.N. à 60 MHz.

En R.P.E, ils présentent des raies: Carbolac 10^{21} spins/g; largeur de raie 2 G

Zr O_2 { une raie symétrique de largeur 6 G
une raie dont la dissymétrie est due
à une anisotropie de g de $1,3 \cdot 10^{-2}$.

En R. M. N. Aucune raie de protons n'est détectable en large bande ou en haute résolution.

N. B. Cas particulier: Zr O_2 (h)

Pour certaines expériences nous avons utilisé un échantillon de Zr O_2 préparé différemment: le dégazage préalable a été fait à température ambiante (au lieu de 400°C) sous 10^{-4} Torr pendant 4 hr. Dans ces conditions l'examen par R.P.E., après dégazage, ne montre pas la raie de 6 G observée précédemment. Par contre l'examen par R.M.N. révèle l'existence d'une raie large de protons ($\Delta H = 2,2$ G) qui sont vraisemblablement attribuables à des groupes OH liés à la surface comme c'est le cas pour d'autres oxydes [14-16]. Nous noterons l'échantillon ainsi préparé Zr O_2 (h).

Le liquide à adsorber est lui aussi dégazé. Connaissant les surfaces BET des solides, le nombre de couches moléculaires statistiques θ a été déterminé par pesées. On admet que la surface d'une molécule est $17 \text{ \AA}^2$ pour l'acide formique[5], $18 \text{ \AA}^2$ pour le méthanol [17]. Compte tenu des faibles surfaces spécifiques de Zr O_2 , nous n'avons pas pu étudier dans ce cas des recouvrements inférieurs à 4 couches.

(d) Conditions expérimentales et analyse des spectres

L'étude par R.M.N. a été affectuée à 15,1, 60 et 100 MHz sur des spectromètres Varian DP 60 (muni d'une stabilisation externe à proton), Varian HA 100 et Jeol 4H 100.*

Pour l'acide formique et l'alcool méthylique, dans les cas les plus favorables, les

spectres des molécules adsorbées non deutérées présentent deux raies bien séparées (Fig. 1). Dans d'autres cas moins favorables (basse température, faible recouvrement) on n'observe qu'une seule raie très large avec une structure plus ou moins apparente. Nous avons alors effectué une analyse du spectre sur ordinateur, basée sur la seule hypothèse que chacune des raies qui le composent est symétrique.

3. R.M.N. DES PROTONS NON MOBILES DES LIQUIDES ADSORBES (ETUDE DES RAIES DES GROUPES CH ET CH_3)

(a) HCOOH ou CH_3OH adsorbé sur Zr O_2

(1) *Déplacement des raies des groupes CH et CH_3 .* Des expériences faites en utilisant des porte-échantillons sphériques (Fig. 1) montrent que la seule cause importante de déplacement des raies par rapport aux raies du liquide libre est la différence de susceptibilité entre le liquide libre et le mélange adsorbat adsorbant[8, 18]. Les valeurs des susceptibilités que l'on peut déduire des mesures de déplacement des raies de liquides adsorbés (lorsqu'on utilise les porte-échantillons cylindriques) sont différentes:

$$\chi_1 = (-0,19 \pm 0,03) 10^{-6} \text{ CGS/g pour } \text{Zr O}_2 \text{ (I)}$$

$$\chi_{II} = (-0,07 \pm 0,02) 10^{-6} \text{ CGS/g pour } \text{Zr O}_2 \text{ (II)}$$

et montrent le rôle important de la préparation.

La littérature donne

$$\chi = -0,11 \cdot 10^{-6} \text{ CGS/g.}$$

et

$$\chi = -0,19 \cdot 10^{-6} \text{ CGS/g} \quad (11).$$

(2). *Largeur des raies des groupes CH et CH_3 .* Des mesures faites pour des valeurs différentes du champ H_0 (Table 1 et Fig. 2) aux fréquences 15,1, 60 et 100 MHz montrent une contribution importante du champ local

*Nous remercions MM. Duhamel et Dang du Laboratoire de Synthèse Asymétrique du Professeur Kagan, Faculté des Sciences, Orsay et M. E. G. Derouane, Institut de Chimie de l'Université de Liège, Belgique, qui ont contribué aux mesures faites à 100 MHz.

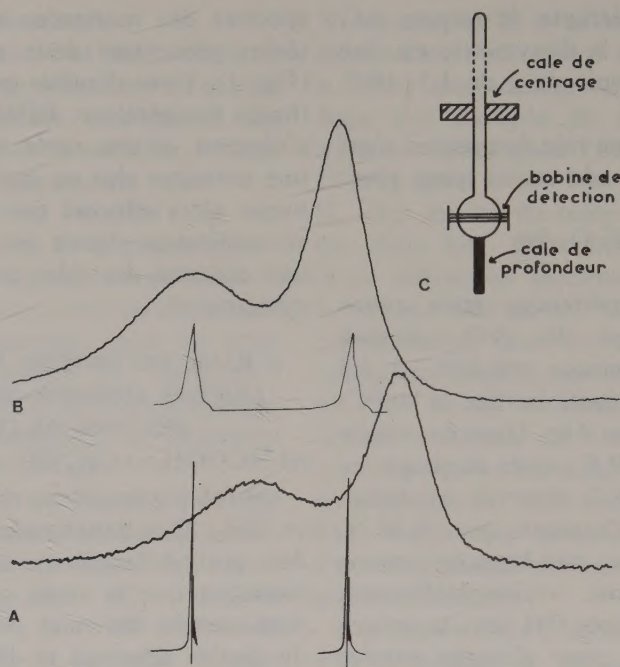


Fig. 1. Spectre de l'acide formique adsorbé sur l'oxyde de zirconium Zr O_2 (II). Le champ H_0 croît de gauche à droite. Sous chaque spectre figurent les raies du liquide libre qui servent de référence pour le déplacement des composantes OH (à gauche) et CH (à droite).

A. Echantillon cylindrique

B. Echantillon sphérique

C. Porte échantillon ayant permis de réaliser ces spectres.

Tableau 1. Influence de la rotation (à la fréquence ν) de l'échantillon sur la largeur de raie ΔF à différentes fréquences de mesure F_0

Lot d'adsorbant	Liquide adsorbé	ν (Hz)	ΔF (Hz)		
			$F_0 = 15,1 \text{ MHz}$	$F_0 = 60 \text{ MHz}$	$F_0 = 100 \text{ MHz}$
Zr O_2 (I)	$\text{CH}_3 \text{ OD (CH}_3)$	0	102 ± 5	124 ± 5	172 ± 5
		25		116 ± 5	
		50	94 ± 5	96 ± 5	
		100	88 ± 5		
Zr O_2 (II)	HCOOH (CH)	0	35 ± 5	65 ± 2	87 ± 2
		25		52 ± 2	
		50	28 ± 5	52 ± 2	

d'origine diamagnétique à l'élargissement de la raie. Comme dans le cas des carbones [8] nous avons donc la superposition de deux

distributions: (1) Une distribution du champ dipolaire rétrécie par le mouvement des molécules. Elle est homogène, lorentzienne et sa

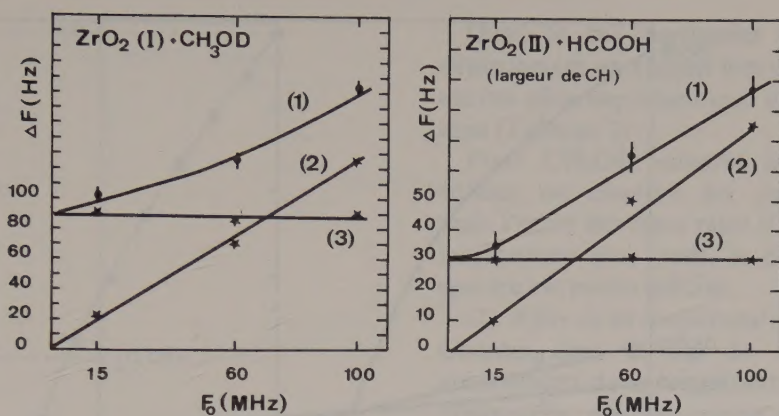


Fig. 2. Variation de la largeur de raie en fonction du champ H_0 (fréquence de mesure correspondante F_0) et décomposition de la largeur expérimentale en largeur dipolaire et largeur inhomogène: (1) Largeur expérimentale, (2) Largeur inhomogène, (3) Largeur homogène.

largeur est indépendante de H_0 . (2) Une distribution du champ local d'origine diamagnétique. Sa forme dépend de la géométrie des grains de la poudre [19, 18, 8] mais sa largeur est inhomogène, proportionnelle à H_0 et à la susceptibilité χ de l'adsorbant [18].

La forme de la raie de résonance résulte donc du produit de convolution de ces deux distributions. Si la distribution du champ local était lorentzienne la raie de résonance serait lorentzienne également (produit de convolution de deux lorentziennes). Les raies que nous obtenons ont une forme intermédiaire entre la gaussienne et la lorentzienne. Nous admettons que la distribution du champ local est gaussienne. Dans ces conditions on peut déterminer les largeurs respectives ΔL et ΔG des deux distributions à partir des largeurs expérimentales $\Delta(G * L)$ obtenues pour plusieurs valeurs du champ H_0 (L est la distribution lorentzienne, G la distribution gaussienne et $L * G$ leur produit de convolution). Cette décomposition (Fig. 2) de la largeur expérimentale en sa partie homogène (d'origine dipolaire) ΔL et sa partie inhomogène (due au champ local diamagnétique) ΔG est obtenue par une construction graphique (Fig. 3) faite à partir de la courbe théorique donnant $\Delta L / \Delta(L * G)$

en fonction de $\Delta G / \Delta(L * G)$ calculée par Alquié [20]. On vérifie bien que les pentes des droites ainsi obtenues pour les largeurs inhomogènes, correspondant aux deux lots (I et II) de ZrO_2 , varient comme les susceptibilités obtenues au paragraphe précédent. Cette largeur inhomogène, plus faible que celles prévues par Drain: $\Delta F \sim 3\chi_v F_0$ [19], s'explique bien par le fait que les grains de la poudre sont approximativement sphériques et que leur empilement n'est pas compact. Une rotation rapide de l'échantillon (~ 50 à 100 Hz) module le champ local d'origine diamagnétique et réduit les largeurs des raies mesurées à 60 MHz à la partie homogène (Tableau 1). Ceci montre que la partie inhomogène de la largeur n'avait pas été rétrécie par le mouvement des molécules adsorbées. Il est donc légitime de considérer que toute la molécule voit le même champ local.

(b) $HCOOH$ ou CH_3OH adsorbés sur le noir de carbone 'Carbolac'

Les raies des groupes CH ou CH_3 de l'acide formique ou de l'alcool méthylique adsorbé ont les mêmes propriétés que celles des liquides non polaires, tel que le benzène par exemple, adsorbés sur ce même carbone

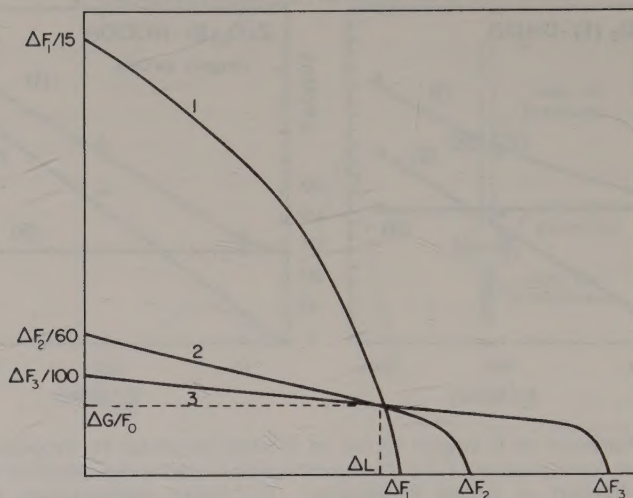


Fig. 3. Décomposition de la largeur de raie en sa partie homogène ΔL (distribution lorentzienne) et sa partie inhomogène ΔG (distribution gaussienne). ΔF_1 , ΔF_2 et ΔF_3 sont les largeurs de raies expérimentales à 15, 1, 60, et 100 MHz. Les courbes 1, 2, 3 sont obtenues à partir de la courbe théorique (20) donnant $y = \Delta G / \Delta(L * G)$ en fonction de $x = \Delta L / \Delta(L * G)$ par la transformation: $X = x \cdot \Delta(L * G)$, $Y = y \cdot \Delta(L * G) / F_0$ pour $F_0 = 15, 1 \text{ MHz}$, $F_0 = 60 \text{ MHz}$, $F_0 = 100 \text{ MHz}$ et $\Delta(L * G) = \Delta F_1$, $\Delta(L * G) = \Delta F_2$, $\Delta(L * G) = \Delta F_3$. Le point d'intersection des trois courbes donne ΔL et $\Delta G / F_0$.

[8]. Leur déplacement ne peut être réduit par l'utilisation d'un échantillon sphérique. Il est dû à l'anisotropie du champ diamagnétique des grains de carbone. Leur largeur est, comme dans le cas précédent, due à la superposition d'une distribution du champ dipolaire (homogène) et du champ local diamagnétique (inhomogène).

4. R.M.N. DES PROTONS MOBILES: ETUDE DE LA RAIE DU PROTON DU GROUPE OH DE HCOOH OU CH₃OH ADSORBES

(a) Déplacement spécifique de la raie du groupe OH

La raie du groupe OH subit dans certains cas, en plus du déplacement dû au champ local d'origine diamagnétique, un déplacement spécifique que l'on peut mesurer en utilisant la composante CH ou CH₃ du spectre comme référence.

Dans le cas du liquide libre le déplacement

de la raie OH a lieu vers les champs forts, lorsqu'on augmente la température ou lorsqu'on dilue l'alcool ou l'acide (Fig. 4) [12-13].

(1) *Effet de l'adsorption, du recouvrement et de l'état de surface de l'adsorbant.* Pour HCOOH adsorbé sur 'Carbolac' la raie du groupe OH subit le même déplacement vers les champs croissants que celle du groupe CH du spectre, lors de l'adsorption, et ce déplacement varie comme ceux observés pour les liquides non polaires [8], avec le recouvrement θ de la surface (Fig. 5)

Pour HCOOH adsorbé sur Zr O₂ (I ou II) la raie du groupe OH est plus déplacée vers les champs croissants que celle du groupe CH: c'est-à-dire que l'écart des deux raies du liquide adsorbé est plus petit que celui des deux raies du liquide libre (Tableau 2). Ce déplacement augmente encore lorsque le recouvrement θ de la surface diminue (Fig. 6).

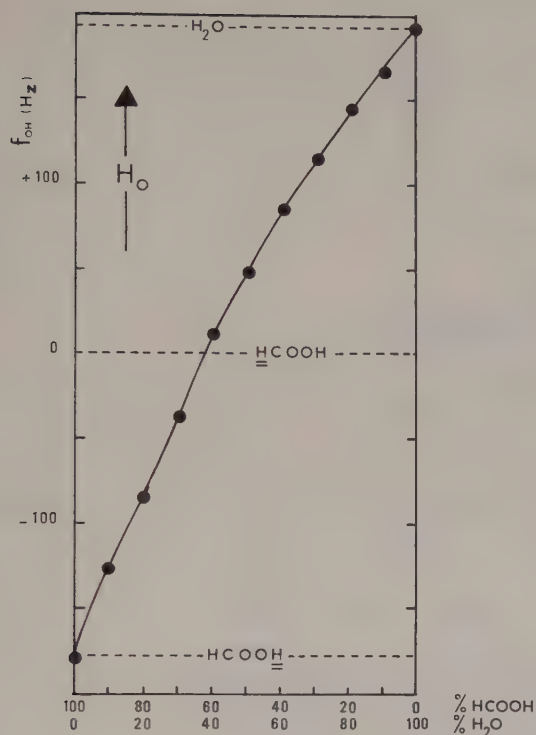


Fig. 4. Déplacement de la raie du groupe OH par rapport à la raie du proton du groupe CH dans un mélange d'acide formique et d'eau en fonction de la concentration (Liquide libre).

Dans le cas particulier de ZrO_2 (h) le déplacement en champ fort de la raie OH est encore plus important que dans le cas précédent (Tableau 2)

Pour CH_3OH adsorbé sur les différents solides on observe les mêmes propriétés mais l'écart des deux raies (CH_3 et OH) étant initialement plus petit, la décomposition du spectre est moins précise.

(2). *Effet de la température et du champ H_0 .* Comme dans le cas du liquide libre un abaissement de la température a pour effet de déplacer la raie du groupe OH des liquides (HCOOH et CH_3OH) adsorbés vers les champs faibles, celle des groupes CH ou CH_3 restant fixe.

A température constante l'écart des raies des liquides adsorbés est proportionnel à H_0 (Tableau 2)

(b) *Largeur et forme de la raie du groupe OH des liquides adsorbés*

(1) *Effet de l'adsorption, du recouvrement et de l'état de la surface.* Dans la phase adsorbée la raie du groupe OH est plus large que l'autre raie du spectre dans tous les cas examinés (Tableau 2, Fig. 1)

Tableau 2. Largeur et écart des raies CH et OH de l'acide formique (HCOOH) pour différentes fréquences de mesure F_0 à température ambiante

Adsorbant	F_0 (MHz)	Ecart des raies (Hz)	Largeurs expérimentale des raies ΔF (Hz)		Décomposition de la largeur de raie en largeur homogène ΔL et largeur inhomogène ΔG			
					CH		OH	
			CH	OH	ΔL (Hz)	ΔG (Hz)	ΔL (Hz)	ΔG (Hz)
Carbolac ($\theta \sim 2$)	15	$41 \pm 5^*$	40 ± 10	100 ± 10	35 ± 5	10 ± 2	95 ± 6	15 ± 3
	60	$162 \pm 2^*$	60 ± 10	140 ± 10	35 ± 5	40 ± 8	95 ± 6	60 ± 12
	100	$270 \pm 2^*$	90 ± 5	160 ± 5	35 ± 5	62 ± 13	95 ± 6	100 ± 20
ZrO_2 (II) ($\theta \sim 6$)	15	39 ± 5	35 ± 10	115 ± 10	32 ± 3	$10 \pm 1,5$	113 ± 2	$13 \pm 2,5$
	60	140 ± 2	65 ± 10	145 ± 10	32 ± 3	42 ± 3	113 ± 2	52 ± 10
	100	231 ± 2	87 ± 5	142 ± 5	32 ± 3	61 ± 10	113 ± 2	86 ± 16
ZrO_2 (h) ($\theta \sim 6$)	60	90 ± 2	65 ± 10	180 ± 10				

* Dans ce cas l'écart des raies est égal à celui du liquide libre.

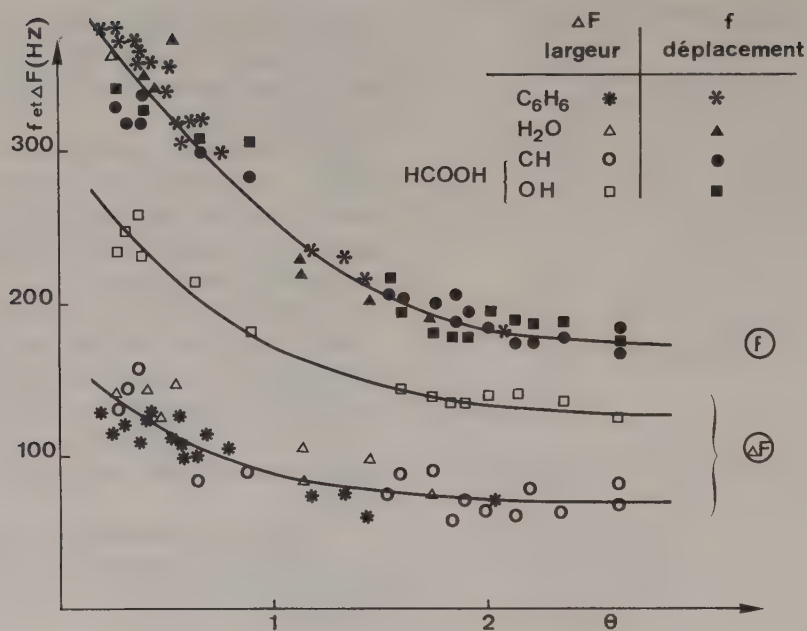


Fig. 5. Variation des largeurs ΔF , et des déplacements f par rapport aux raies correspondantes du liquide libre, des raies de résonance de liquides adsorbés sur le noir de carbone Carbolac en fonction du recouvrement θ de la surface. ($f > 0$ si H_0 croît)

Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus pour l'adsorption de ces mêmes liquides sur gel de silice ou sur alumine (5-7).

Dans tous les cas la raie du groupe OH s'élargit lorsque le recouvrement θ de la surface diminue (Figs 5, 6). A recouvrement égal la raie du groupe OH de HCOOH adsorbé est plus large sur ZrO_2 (h) que sur ZrO_2 (II). La raie du groupe CH, par contre, a sensiblement le même largeur dans les deux cas (Tableau 2, Fig. 7).

(2) *Effet du champ directeur H_0 et de la température.* La raie du groupe OH ne s'élargit pas plus vite avec le champ H_0 que celle du groupe CH (Tableau 2) pour l'acide formique adsorbé sur tous les adsorbants étudiés.

Lorsque la température décroît les deux raies de HCOOH et les deux raies de CH_3OH s'élargissent simultanément (Fig. 8). On remarquera que les variations des lar-

geurs de raies en fonction de la température sont très voisines pour HCOOH et CH_3OH entre $+35^\circ$ et $-50^\circ C$ alors que les températures de congélation de ces deux liquides sont très différentes ($T_c = 8,4^\circ C$ pour HCOOH et $T_c = -97,8^\circ C$ pour CH_3OH)

(c) Saturation des raies

L'amplitude de la raie de résonance OH des liquides adsorbés se sature beaucoup plus difficilement, en fonction du champ RF appliqué, que celle du groupe CH. Par contre dans le liquide libre, nous avons vérifié que les raies OH et CH de l'acide formique se comportaient de la même manière vis à vis de la saturation.

5. RESULTATS DE RESONANCE ELECTRONIQUE ET DE SPECTRAGRAPHE INFRA-ROUGE

La raie symétrique de R.P.E. de ZrO_2 dégazé (Section 2(c)) disparaît lorsqu'on adsorbe de l'acide formique ou de l'eau. Pour

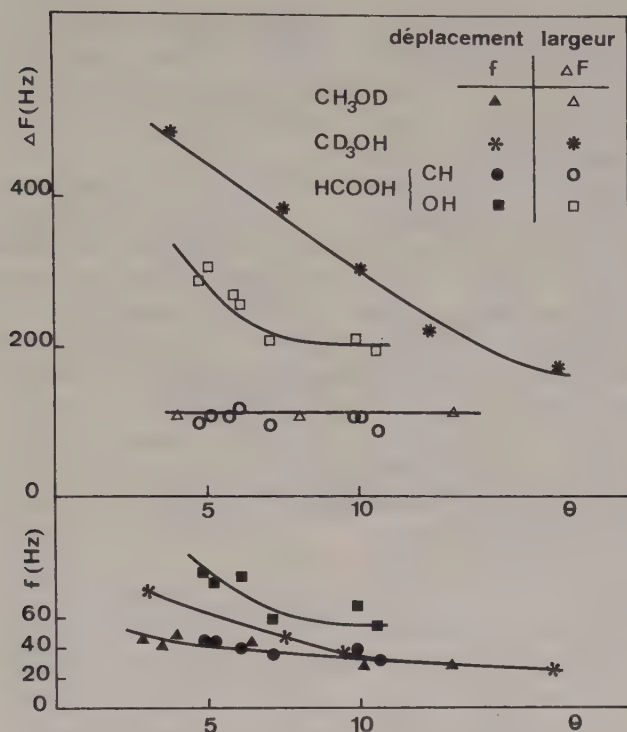


Fig. 6. Variation de la largeur ΔF , et des déplacements f des raies par rapport aux raies correspondantes du liquide libre, des raies de résonance des liquides adsorbés sur l'oxyde de zirconium ZrO_2 (I) en fonction du recouvrement de la surface. ($f > 0$ si H_0 croît).

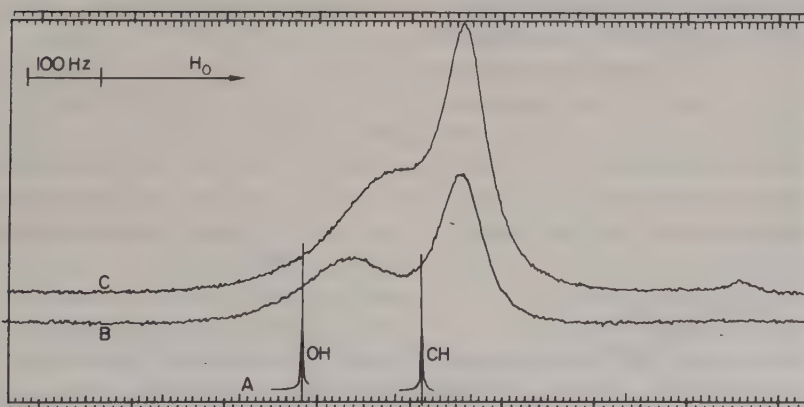


Fig. 7. Spectres de l'acide formique (A) pur, (B) adsorbé sur ZrO_2 (II), (C) adsorbé sur ZrO_2 (h).

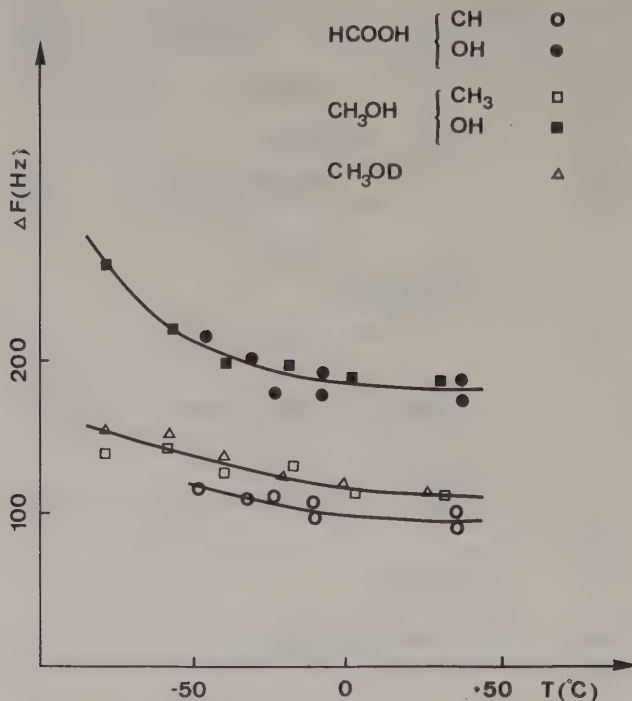


Fig. 8. Influence de la température sur la largeur des raies des différents liquides adsorbés sur ZrO_2 (I). Les recouvrements sont $\theta = 6,5$ pour HCOOH; $\theta = 10$ pour CH_3OH et $\theta = 6,3$ pour CH_3OD .

ces mêmes liquides la raie de R.P.E. du Carbolac diminue et s'élargit. Ces raies ne sont pas modifiées par l'adsorption d'un liquide non polaire tel que le benzène.

Quand on disperse de l'acide formique pur dans le nujol on observe[9] les bandes d'absorption i.r. CO caractéristiques du dimère (1718 et 1202 cm^{-1})[21]. Par contre quand on examine dans les mêmes conditions ZrO_2 ayant adsorbé HCOOH on observe en plus des bandes précédentes des épaulements caractéristiques de la formation de monomère (1748 et 1103 cm^{-1}).

6. INTERPRETATION

Les raies des groupes OH se distinguent essentiellement des autres raies de liquides adsorbés par leur largeur et leur déplacement plus grands. Nous remarquerons tout d'abord que ces deux effets (élargissement et déplace-

ment) ne sont pas nécessairement corrélés: Dans le cas de l'acide formique adsorbé sur 'Carbolac', on observe en effet un élargissement de la raie OH, bien qu'elle n'ait pas de déplacement spécifique.

(a) Cause du déplacement spécifique de la raie du groupe OH

(1). *Influence des molécules d'eau de surface.* Les déplacements observés pour le groupe OH de l'acide formique ou du méthanol adsorbés sur ZrO_2 pourraient s'expliquer par la présence d'une certaine quantité d'eau sur la surface des adsorbants. Le déplacement de la raie OH serait alors celui obtenu par dilution avec H_2O (Fig. 4). Dans le cas de l'acide formique il faudrait alors que la phase adsorbée ait pour composition, pour $\theta = 6$:

- 10% H_2O , 90% HCOOH dans le cas de Zr O_2 (II)
 20% H_2O , 80% HCOOH dans le cas de Zr O_2 (h).

Cette première hypothèse ne saurait être retenue pour les raisons suivantes;

Nous avons mesuré par thermogravimétrie la quantité de protons qui restent dans l'adsorbant après traitement thermique à 450°C . Ces protons appartiennent vraisemblablement à des groupes OH de surface (14-15-5) mais même s'ils appartenaient à des molécules d'eau, le mélange $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$ obtenu après adsorption de l'acide formique contiendrait moins de 1,5 pour cent d'eau.

Les quantités d'eau adsorbées sur l'échantillon nécessaires pour obtenir des mélanges acide formique-eau à 10 et 20 pour cent d'eau seraient détectables par RMN large bande avant adsorption de l'acide formique (Section 2c).

La présence de telles quantités d'eau se traduirait par des différences appréciables des surfaces des raies OH et CH. Nous avons vérifié que quand on adsorbe sur Zr O_2 un mélange de 20 pour cent d'eau et 80 pour cent d'acide formique on observe effectivement un rapport $\frac{2}{3}$ entre les intensités des deux raies (c.a.d. leurs surfaces). Précisons que la largeur et le déplacement observés dans cette contre expérience, pour la raie OH, diffèrent de ceux observés pour HCO OH adsorbé sur Zr O_2 (h).

(2) *Equilibre monomère polymères.* Dans le liquide, pur ou en solution, la durée de vie des états associés est courte ($\sim 10^{-10}$ s) de sorte qu'on observe en R.M.N. une seule raie pour OH correspondant à un échange chimique 'rapide' [2] entre les différents états d'association de la molécule. La fréquence de résonance de cette raie est la moyenne, pondérée par le nombre de protons du groupe OH dans chaque état d'association, des fréquences de résonance de chacun de ces états [3-4].

Dans la phase adsorbée le fait que l'on n'observe qu'une seule raie de résonance pour le groupe OH montre que l'échange entre monomères et polymères (CH_3OH) ou entre monomères et dimères (HCOOH) reste un échange rapide, même à basse température.

Dans le cas de l'adsorption de HCOOH sur Carbolac, l'équilibre dimère monomère n'est pas modifié par l'adsorption: Il n'y a pas de déplacement spécifique de la composante OH lors de l'adsorption.

Dans le cas de l'adsorption de l'acide formique sur Zr O_2 , l'équilibre dimère-monomère est légèrement modifié en faveur du monomère (déplacement spécifique de la raie du groupe OH vers les champs croissants). Ce déplacement dans l'état adsorbé et à température ambiante est équivalent à celui obtenu pour une dilution dans l'eau de 10 pour cent environ (Fig. 4) ou pour une augmentation de la température de l'ordre de 40°C dans le cas du liquide libre.

Cet effet est plus important dans le cas de l'adsorption de HCOOH sur Zr O_2 (h). Le déplacement spécifique est alors équivalent à une dilution de 30 pour cent ou une élévation de température de 150° dans le cas du liquide libre. Il semble donc que la présence de groupes OH à la surface de la zircone favorise la dissociation de l'acide formique.

La formation de monomère par adsorption, déjà mise en évidence dans d'autres cas [5-22], est en bon accord avec les résultats obtenus par spectroscopie i.r. (Section 5).

Contrairement à la surface du Carbolac celle de Zr O_2 favoriserait donc la formation de monomère dans les premières couches d'acide formique ou de méthanol adsorbés. Quand on diminue le recouvrement, le poids statistique du monomère augmente, et la raie de résonance des groupes OH des molécules adsorbées se déplace vers celle du monomère, c'est-à-dire vers les champs forts. Enfin pour l'oxyde de zirconium comme pour le Carbolac, le déplacement de la raie OH des molécules adsorbées vers les champs

faibles quand on diminue la température, traduit comme pour le liquide libre la formation de dimères aux dépens du monomère.

(b) *Causes d'élargissement spécifique de la raie du groupe OH*

Pour expliquer la différence des largeurs des deux raies (CH et OH de HCOOH ou CH₃ et OH de CH₃OH) on peut envisager les hypothèses suivantes:

(1) *Un ralentissement, lors de l'adsorption, de l'échange chimique entre les différents états d'association des molécules.* Un tel ralentissement aurait pour effet d'élargir la raie de OH (2) sans affecter la largeur de l'autre raie (CH ou CH₃).

Cependant lorsque le champ H_0 croît, l'écart des fréquences de résonance du groupe OH dans le monomère d'une part, et dans le polymère considéré d'autre part, augmente proportionnellement à H_0 . La fréquence d'échange restant la même on devrait observer un élargissement de la raie du groupe OH en fonction de H_0 beaucoup plus rapide que celui de la raie CH (ou CH₃) ce qui n'est pas le cas. (Tableau 2).

La forme de raie OH, est comme pour le groupe CH (ou CH₃), intermédiaire entre une gaussienne et une lorentzienne. Une décomposition de la largeur de raie analogue à celle que nous avons faite pour la raie CH (ou CH₃), en sa partie homogène (invariable avec H_0) et en sa partie inhomogène (proportionnelle à H_0) montre que la partie homogène est beaucoup plus importante pour la raie OH que pour la raie CH (ou CH₃) (Tableau 2). L'élargissement spécifique de la raie OH est donc indépendant de H_0 .

(2) *Une orientation préférentielle des molécules par rapport au solide.* Cette hypothèse [23] a également été proposée par d'autres auteurs qui ont observé un élargissement ou une disparition des raies OH par rapport aux raies CH (5-6-7). Si les groupes OH sont préférentiellement liés au solide (ce qui est vraisemblable puisque leur T_1 est plus court que celui des

autres protons de la molécule Section 4c), leur mobilité sera plus faible que celle des autres groupes qui gardent un degré de liberté supplémentaire. Dans cette hypothèse la distribution des champs locaux aux différents sites d'adsorption est moins bien moyennée par le groupe OH que par l'autre groupe de la molécule.

Pour préciser l'origine de ce champ local nous avons envisagé 3 effets.

Le diamagnétisme de l'adsorbant. Il a pour effet d'élargir la distribution inhomogène proportionnellement à H_0 . Or nous avons vu que la différence des largeurs des composantes OH et CH provient essentiellement d'un élargissement de la distribution homogène indépendante de H_0 (Tableau 2). Il ne peut être retenu.

L'interaction dipolaire entre groupes OH. Ce champ peut être dû soit aux groupes OH de molécules adsorbées voisines, soit aux groupes OH présents à la surface des adsorbants qui n'ont été que partiellement éliminés par le dégazage (cas de ZrO₂ (h)). Ces groupes OH ont pu aussi être recréés par chimisorption en 1ère couche, avec formation d'ions formiates ou méthylates. Ce phénomène de chimisorption est classique sur les oxydes.

Ce champ a bien pour effet d'élargir la partie homogène de la raie des groupes OH. Cette interprétation permettrait de comprendre les largeurs plus grandes observées pour la raie du groupe OH dans le cas de HCOOH adsorbé sur Zr O₂ (h).

Le champ dipolaire des électrons du solide. Les résultats de RPE montrent qu'il existe une influence des molécules polaires sur les électrons non appariés du solide. Ces expériences peuvent s'interpréter de la façon suivante: la raie de RPE étroite que l'on observe sur les carbones dégazés à température élevée est due à des électrons délocalisés [24]; la raie élargie que l'on observe après adsorption d'acide formique ou d'eau peut être due à une localisation de ces électrons au voisinage du point d'accrochage des

molécules adsorbées. La disparition de la raie symétrique de RPE dans le cas de Zr O_2 ou de Zr O_2 (h) serait même en faveur de l'utilisation de ces électrons dans une liaison entre les molécules adsorbées et le solide. Si son temps de corrélation est assez long, le champ dipolaire des électrons du solide peut donc contribuer à l'élargissement de la raie du groupe OH dans le cas de l'adsorption sur le Carbolac.

(c) *Relation avec les propriétés catalytiques de Zr O_2 pour la décomposition de l'acide formique*

La décomposition de l'acide formique sur l'oxyde de zirconium tétragonal est à 85 pour cent une réaction de déshydratation. Tous les mécanismes proposés pour la déshydratation de HCOOH [25] font intervenir les groupes OH de surface du catalyseur, et une étape intermédiaire où l'acide formique monomère est adsorbé sur le solide par son groupement OH (sur un catalyseur deshydrogénant les 2 hydrogènes de l'acide formique seraient en interaction avec le solide). Nos résultats sont en bon accord avec ces propositions: nous avons mis en évidence la formation de monomère par adsorption de l'acide formique dimère sur la zircone dès la température ambiante. Les molécules d'acide formique sont en interaction avec le solide par leurs groupements oxhydriles. Enfin cette interaction a lieu vraisemblablement, au moins en partie, par l'intermédiaire des groupes OH de surface.

7. CONCLUSIONS

Dans le cas de Zr O_2 , le déplacement des raies de résonance des groupes OH de molécules polaires (après soustraction de l'effet dû au diamagnétisme du solide), et la variation de ce déplacement avec le recouvrement, peuvent s'interpréter si l'on admet qu'une partie des liquides adsorbés se transforme en monomère au contact de la surface du solide. Il n'y a pas modification du taux de monomère par adsorption sur le carbolac

(bien que l'on observe dans ce cas des recouvrements inférieurs à une couche monomoléculaire). Pour les deux adsorbants le déplacement des raies OH quand on abaisse la température, est dû, comme dans le liquide libre, à la formation de dimères (HCOOH) ou de polymères (CH_3OH).

La saturation plus difficile, et la largeur plus grande des raies des groupes OH de molécules adsorbées sur Zr O_2 et Carbolac (après déduction de la contribution à la largeur de raie, de la distribution aux sites d'adsorption de champs locaux d'origine diamagnétique) nous conduit à admettre que les molécules étudiées sont en interaction avec le solide par leur groupement OH. La largeur excédentaire de la raie du groupe OH semble alors être due à l'interaction dipolaire entre les groupes OH des molécules adsorbées et les groupes hydroxyles de la surface du solide. Des études par deutération sont en cours pour préciser ce point. Le champ dipolaire des électrons du solide peut également contribuer à cette largeur dans le cas de l'adsorbat Carbolac.

Ces résultats sont en bon accord avec les propriétés catalytiques de Zr O_2 .

BIBLIOGRAPHIE

1. EMSLEY J. W., FEENEY J. and SUTCLIFFE L. H. *High Resolution N.M.R. Spectroscopy*. Pergamon Press, Oxford (1965).
2. POPLER J. A., SCHNEIDER W. G. and BERNSTEIN H. J. *High Resolution N.M.R.* McGraw Hill, New York (1959).
3. MAVEL M. G. *J. Phys.* **21**, 37 (1960).
4. LUSSAN C. *J. Chim. Phys.* **60**, 1100 (1963).
5. HIROTA K., FUERI K., NAKAI Y. and SHINDO K. *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 780 (1958); *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 1261 (1959).
6. FRAISSARD J., CAILLAT R., ELSTON J. and IMELIK B. *J. Chim. Phys.* **60**, 1017 (1963).
7. GESCHKE D., MICHEL D., PFEIFER H., WINKLER H. *Tagung Für HochFrequenzspectroskopie Leipzig* (Sept. 1969).
8. GRADSZTAJN S., CONARD J. and BENOIT H. *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1 121 (1970).
9. VIVIEN D., Thèse Paris (1970).
10. LIVAGE J., *Bull. Soc. Chim.* 507 (1968). LIVAGE J., DOI K. and MAZIERE C. *J. Am. ceram. Soc.* **51**, 349 (1968).
11. *Handbook of Chemistry and Physics*—The Chemical Rubler, Cleveland, 43rd edition (1961–1962) Cons-

- tantés sélectionnées diamagnetisme et paramagnétisme—Vol. 7. Masson 1957 Paris
12. ARNOLD J. T. and PACKARD M. E., *J. chem. Phys.* **19**, 1608 (1951). *J. Chem. Phys.* **21**, 1688 (1953).
 13. DAVIS J-C. and PITSER K. S. *J. Phys. Chem.* **64**, 886 (1960).
 14. MAYS J. M. and BRADY G. S. *J. Phys. Chem.* **25**, 583 (1956).
 15. MORIMOTO T., NAGAO M. and TOKUDA F. *J. Phys. Chem.* **73**, 343 (1969).
 16. PRIMET M., PICHAT P. and VITAL-MATHIEU M. *C.R. acad. Sci. Paris* **267 B**, 799 (1968).
 17. MIKHAIL R. Sh. and FAHIM K. B. *J. appl. Chem.* **17**, 147 (1967).
 18. GRADSZTAJN S. Thèse Paris 1970 (n° AO 3770).
 19. DRAIN L. E. *Proc phys. Soc.* **80**, 1380 (1962).
 20. ALQUIE G. Thèse 3ème cycle, Paris (1967).
 - LEGRAND A. P., Thèse, (No. AO 2510) Paris (1968).
 21. NAKAMOTO K. and KISHIDA S. *J. chem. Phys.* **41**, 1554 (1964).
 22. YOUNG R. P. *Can. J. Chem.* **47**, 2237 (1969).
 23. CONARD J., GRADSZTAJN S. and VIVIEN D. *Tagung für Hochfrequenzspektroskopie Leipzig* (Sept. 1969).
 24. CONARD J. and GRADSZTAJN S., *J. de Phys.* **28**, 551 (1967).
 25. DE BOER J. H. *The Mechanism of Heterogeneous Catalysis* Elsevier publishing company (1960).

